

1. W0112-01

ELECTROLESS PLATING METHOD

Patent Number: JP7268638
Publication date: 1995-10-17
Inventor(s): ITABASHI TAKESHI; others: 02
Applicant(s):: HITACHI LTD
Requested Patent: ☐ JP7268638
Application Number: JP19940057389 19940328
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/31 ; C23C18/40
EC Classification:
Equivalents: JP3162243B2

Abstract

PURPOSE:To keep the salt concn. of an electroless plating soln. at a certain value or below by selecting a metallic ion reducing agent and a pH adjusting agent so that a slightly soluble salt is formed in the plating soln. and removing a precipitate of the slightly soluble salt formed in the plating soln.

CONSTITUTION:A metallic ion reducing agent and a pH adjusting agent are selected so that a slightly soluble salt is formed in an electroless plating soln. by an ion of the oxidized body of the reducing agent and a cationic component forming the pH adjusting agent. The plating soln. in an electroless plating tank 1 is poured by a pump 2 into a cooling tank or a concentration tank 3, a precipitate formed in the tank 3 is removed with a filter 5 and the plating soln. is circulated to the plating tank 1. The accumulation of by-product ions formed in accordance with the progress of an electroless plating reaction can be prevented and the service life of the electroless plating soln. can be prolonged.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268638

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/31	D			
18/40				
// H 0 5 K 3/18	E	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

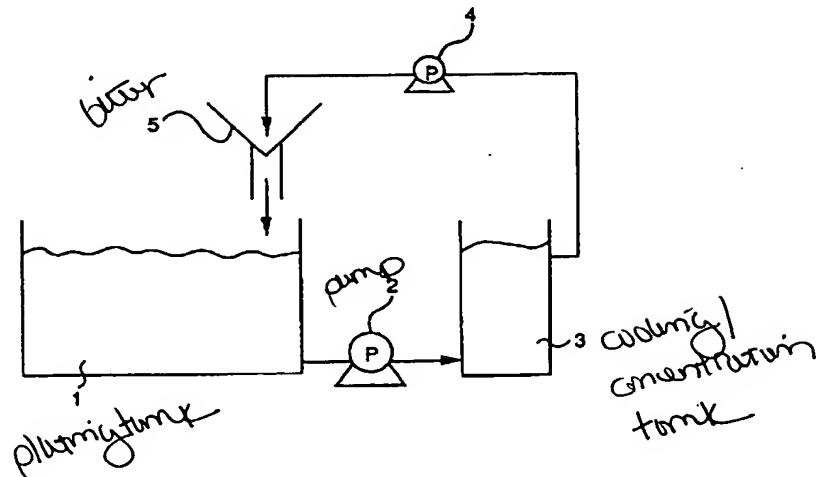
(21) 出願番号	特願平6-57389	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成6年(1994)3月28日	(72) 発明者	板橋 武之 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	赤星 晴夫 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	高橋 昭雄 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 平木 祐輔

(54) 【発明の名称】 無電解めっき方法

(57) 【要約】

【目的】 無電解めっき液中に蓄積するめっき妨害イオンを除去し、無電解めっき液の長寿命化を図る。

【構成】 金属イオン還元剤の酸化体イオンとpH調整剤の陽イオンとで生じる塩の、めっき液中への溶解度が小さい組合せの無電解めっき液を用い、無電解めっき槽1中のめっき液をポンプ2で冷却槽又は濃縮槽3に汲みだし、そこで生じた沈澱をろ過装置5で除去した後、無電解めっき槽1に循環させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオン、該金属イオンの還元剤及びpH調整剤を含むめっき液を用いる無電解めっき方法において、

前記金属イオンの還元剤の酸化体イオンと前記pH調整剤を構成する陽イオン成分とがめっき液中へ難溶性塩を生じるように前記金属イオンの還元剤及び前記pH調整剤を選択し、めっき反応の進行に伴いめっき液中に生成する前記難溶性塩の沈殿を除去することにより無電解めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきすることを特徴とする無電解めっき方法。

【請求項2】 めっき液の少なくとも一部を冷却又は濃縮して、前記難溶性塩の沈殿を生じさせることを特徴とする請求項1記載の無電解めっき方法。

【請求項3】 前記金属イオンの還元剤としてグリオキサレートイオンを用い、前記pH調整剤を構成する陽イオン成分としてナトリウム又はリチウムを用い、めっき反応の進行に伴い蓄積する金属イオン還元剤の酸化体イオンをナトリウム塩又はリチウム塩として沈殿させることを特徴とする請求項1又は2記載の無電解めっき方法。

【請求項4】 金属イオン、該金属イオンの還元剤及びpH調整剤を含むめっき液を用いる無電解めっき方法において、

前記金属イオンの還元剤の酸化体イオンと前記pH調整剤を構成する陽イオン成分とがめっき液中へ難溶性塩を生じるように前記金属イオンの還元剤及び前記pH調整剤を選択し、めっき液中に所定量の金属イオン還元剤の酸化体イオンが蓄積した後にめっき処理を停止し、めっき液を冷却又は濃縮することにより、前記金属イオン還元剤の酸化体イオンをpH調整剤を構成する陽イオンとの塩として沈殿させ、該沈殿を除去した後、再び無電解めっきを行うことで、めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法。

【請求項5】 金属イオン、該金属イオンの還元剤及びpH調整剤を含むめっき液を用いる無電解めっき方法において、

前記金属イオンの還元剤の酸化体イオンと前記pH調整剤を構成する陽イオン成分とがめっき液中へ難溶性塩を生じるように前記金属イオンの還元剤及び前記pH調整剤を選択し、めっき液を循環させ、該循環経路中でめっき液を冷却又は濃縮することによりめっき液中に不溶性の沈殿を生じさせ、該沈殿を連続的に除去することによりめっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法。

【請求項6】 銅イオン、pH調整剤、銅イオン還元剤を含むめっき液を用いる無電解銅めっき方法において、めっき反応の進行に伴い減少する銅イオンの補給を酸化銅又は水酸化銅の少なくとも一方で行い、めっき反応の

2

進行に伴い蓄積する銅イオン還元剤の酸化体イオンをpH調整剤を構成する陽イオンとの難溶性塩として沈殿させ、該沈殿を除去することにより、めっき液中への副生成物イオンの蓄積を防ぎ、めっき液中の塩濃度を一定値以下に保って銅めっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無電解めっき方法に関し、特に無電解めっき反応の進行に伴い生成する副生成物イオンのめっき液中への蓄積を防ぎ、無電解めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきを行う無電解めっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 無電解めっき液は通常、金属イオン、金属イオンの錯化剤、金属イオンの還元剤、及びpH調整剤を含んでいる。無電解めっきを連続して行うためには、めっき反応の進行に伴い消費される金属イオン、金属イオンの還元剤、及びpH調整剤を補給する必要がある。めっき液中では、この補給に伴い金属イオンの対陰イオン、金属イオン還元剤の酸化体イオン、pH調整剤の陽イオンが蓄積する。これらイオンが蓄積すると、めっき膜の物性（特にめっき膜の伸び率）が低下するという問題が生じる。また、無電解めっき液の安定性も低下し、異常析出や自己分解の原因となる。

【0003】 従来、このような問題を回避するために、短い使用期間でめっき液を更新したり、劣化しためっき液に新しいめっき液を連続的に加え、めっき液中の塩濃度を一定値以下に保つ方法がとられてきた。このような方法では、高価な無電解めっき液を大量に必要とし、かつ廃液の処理に膨大な労力と費用が費やされる。また、地球環境保護の観点からも、多量の金属イオン、金属イオンの錯化剤、金属イオンの還元剤等を含んだめっき液の廃棄は好ましくない。

【0004】 一方、蓄積イオンを電気透析法により連続的に除去する方法が、特開昭56-136967号公報に記載されている。しかし、電気透析法では透析の最適pHに合わせるための煩雑な操作が必要となる。また、めっき妨害イオンのみを透過させるイオン選択性膜は非常に高価であり、かつ、機械的強度が弱いので保守管理が非常に困難である。従って装置全体に掛かるコストが膨大であるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 無電解めっきを連続的に行うと、無電解めっきの副生成物イオンが蓄積する。この蓄積は正常なめっき膜を形成する無電解めっき反応を妨害し、めっき膜の品質低下をもたらす。これはめっき膜の機械的物性の低下のみではなく、同時に不必要部に金属が析出する異常析出現象を伴う。しかし、現在までのところ、これらめっき妨害イオンの蓄積を防止する

3

方法、あるいは蓄積しためっき妨害イオンを除去し、めっき液を再生する有効な方法は知られていない。

【0006】めっき液中に蓄積する金属イオン還元剤の酸化体イオン濃度としては、0.7モル/l以下が好ましく、更に好ましくは0.4モル/l以下である。本発明の目的は、簡便な操作により、無電解めっき液中に蓄積する金属イオン還元剤の酸化体イオン、pH調整剤の陽イオン等のめっき妨害イオンを除去し、無電解めっき液中の塩濃度を一定値以下に保つてめっきする方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記したごとく、無電解めっき反応を連続して行った場合に無電解めっき液中に蓄積するめっき妨害イオンは、金属イオンの対陰イオン、金属イオン還元剤の酸化体イオン、pH調整剤の陽イオンである。金属イオンの対陰イオンは、金属イオンの補給に可溶性の金属酸化物あるいは水酸化物を使用することで防止することができる。従って、金属イオン還元剤の酸化体イオン及びpH調整剤の陽イオンの蓄積を防止することが特に重要な課題である。

【0008】本発明においては、金属イオン還元剤の酸化体イオンとpH調整剤の陽イオンの組合せを選定し、これらのイオンを塩として沈殿させ、その沈殿を除去することにより、前記目的を達成する。すなわち、本発明では、金属イオン還元剤の酸化体イオンとpH調整剤の陽イオンとで形成される塩が、水溶液中への溶解度が小さい難溶性塩となるように前記組合せを選定する。

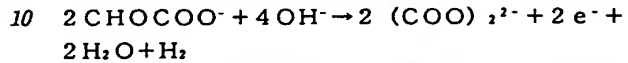
【0009】前記難溶性塩の除去は、前記金属イオン還元剤の酸化体イオンの蓄積によりめっき膜の品質を低下させる濃度範囲において、めっき温度又はめっき温度よりも低い温度で飽和させて沈殿を生じさせ、その沈殿物を除去することにより行うことができる。沈殿の生成はめっき液を濃縮することにより行ってもよい。また、前記難溶性塩の除去は、無電解めっき液中に所定量の金属*

4

*イオン還元剤の酸化体イオンが蓄積した後にめっき処理を停止して行ってもよいし、めっき液を循環させることによりめっき処理と並行して行ってもよい。

【0010】

【作用】例として無電解銅めっきの場合について簡単に述べる。銅イオンの還元剤としてグリオキシル酸を用いた場合、グリオキシル酸はめっき液中ではグリオキサレートイオンの形で存在し、下式の反応により酸化体イオンであるしゅう酸イオンを生じる。



【0011】pH調整剤として水酸化ナトリウムを用いれば、しゅう酸ナトリウムの溶解度は70℃で5.05g/100g、25℃で3.48g/100gと非常に小さいため、容易に沈殿として除去することが可能となる。これによりめっき液中のイオン濃度を低い値に保つことができ、めっき液の寿命を大幅に延長できる。

【0012】すなわち、組合せとして、銅イオン還元剤としてグリオキシル酸、pH調整剤の陽イオンとしてナトリウムを選ぶことで、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を防止することができるわけである。しゅう酸イオンとの組合せとしては、水酸化リチウム等リチウムを陽イオンとして有するpH調整剤も有効である。もちろん金属イオン還元剤とpH調整剤の組合せは上記に限らない。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。比較例は、従来の無電解めっき方法を説明するものである。

30 【実施例1】銅イオン還元剤としてグリオキシル酸を用い、pH調整剤として水酸化ナトリウムを用いて無電解銅めっきを行った。めっき液の組成及びめっき条件を以下に示す。

【0014】

【めっき液組成】

・硫酸銅5水和物	0.04モル/l
・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.1モル/l
・グリオキシル酸	0.03モル/l
・水酸化ナトリウム	0.1モル/l
・2, 2'-ビピリジル	0.0002モル/l
・ポリエチレングリコール (平均分子量600)	0.03モル/l

【めっき条件】

・pH	12.5
・液温	70℃

上記無電解銅めっき液で、試験基板上に無電解銅めっきによるパターン形成を行い、銅の異常析出の有無からめっき液の安定性及びめっき膜品質を評価した。試験基板の作成法は以下に示す。

【0015】【試験基板作成法】厚さ0.6mmのガラス布入りポリイミド樹脂積層板の両面に、アクリロニト 50

リルブタジエンゴム変性フェノール樹脂を主成分とする接着剤を塗布した後、160℃で10分間加熱して硬化し、厚さ約30μmの接着剤層付きの積層板を得た。次いで、必要箇所にドリルにより穴をあけた後、無水クロム酸及び塩酸を含む粗化液に浸漬して接着剤表面を粗化した。

5

【0016】次に、無電解銅めっきの触媒として1液性のパラジウムコロイド触媒溶液〔日立化成工業（株）製増感剤HS101Bを含む酸性水溶液〕に10分間浸漬し、水洗を行った後、希塩酸を主成分とする促進処理液で5分間処理し、水洗の後、120℃で20分間乾燥した。このようにして用意した基板の両面に厚さ35μmのドライフィルムフォトレジストSR-3000（日立化成工業）をラミネートし、幅60μmの配線を有する試験パターンのマスクを用いて露光、現像を行い、基板表面のパターン部以外をレジストによって被覆した。

【0017】以上のように作成した試験基板と同時に、ステンレス板をめっき液中に浸漬し、液温70℃、負荷1dm²/lで無電解銅めっきを施した。ステンレス板は予め17%塩酸水溶液中に2分間浸漬し、次いで上述のパラジウムコロイド溶液に10分間浸漬した後、水洗したものを用いた。めっき中は、常時空気を吹き込んでめっき液を攪拌した。めっき中、銅イオン濃度、グリオキシル酸（銅イオン還元剤）濃度及びpHが一定になるように随時補給した。補給に用いた補給液を以下に示す。

【0018】（1）銅イオン補給液

CuSO₄・5H₂O 200g

水 1lとするに必要な量

（2）グリオキシル酸（銅イオン還元剤）補給液

40%グリオキシル酸溶液

（3）pH調整剤

NaOH 200g

水 1lとするに必要な量

【0019】ステンレス板上及び試験基板のパターン部に30μmの厚さにめっきすることを、めっき1回とした。各回が終了する毎に、ステンレス板よりめっき皮膜を剥離して、1.25cm×10cmの大きさに切断し、めっき皮膜の機械的強度を通常の引っ張り試験機で測定した。また、めっき液は各回のめっき終了後、一旦室温（25℃）に戻し、しゅう酸ナトリウムの沈殿を濾過した後、次のめっきを行った。濾過した後のめっき液中のしゅう酸イオン濃度はクロマトグラフにより定量した。

【0020】測定結果を図1の表に示す。めっき液中のしゅう酸イオン濃度は、各回のめっき終了後の濾過を行った後の測定結果である。7回のめっきを行った後でも、しゅう酸イオン濃度は0.25mol/lであり、メッキ膜の伸び率は6.1%を示し、異常析出は全く認められなかった。このように、本発明の方法によりめっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積が完全に抑制できていることが明らかである。

【0021】〔実施例2〕めっき液中の銅イオン濃度を一定に保つための銅イオンの補給を酸化銅粉末で行った以外は、全て実施例1と同様の条件で無電解銅めっきを行った。その結果を図1の表に示す。酸化銅を用いるこ

6

とで銅イオンの対陰イオンの蓄積も防止することができ、めっき膜の品質もより長期間にわたり高品質を維持することができた。また、銅イオンの補給に水酸化銅を用いた場合も同様に良好な結果が得られた。

【0022】〔比較例1〕銅イオン還元剤としてホルムアルデヒドを用い、pH調整剤として水酸化ナトリウムを用いる従来のめっき液により無電解銅めっきを行った。めっき液のpHは12.5、液温は70℃とした。この場合、還元剤のホルムアルデヒドの酸化体イオンは、ギ酸イオンであり、ギ酸ナトリウムの溶解度は水100g中に99.6g（25℃）と極めて大きい。従って、めっき液の冷却後においても、ギ酸ナトリウムの沈殿は発生せず、ギ酸イオンを除去することはできなかった。

【0023】繰り返しめっきによるめっき液中のギ酸イオン濃度、及びめっき膜品質の変化を図1の表に示した。繰り返しめっき回数が進むにつれ、めっき液中で、ギ酸イオン濃度が増加し、めっき膜の伸び率が低下していることが分かる。また、めっき液の安定性も劣化し、5回目のめっき途中でめっき液は自己分解を起こし、め

っき不能となった。

【0024】〔比較例2〕実施例1に示した無電解銅めっき液で、pH調整剤として水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムを用いて無電解銅めっきを行った。めっき液のpHは12.5、液温は70℃とした。この場合、しゅう酸カリウムの溶解度は水100g中に35.9g（25℃）と大きいため、めっき液の冷却後においてもしゅう酸カリウムの沈殿は発生せず、しゅう酸イオンを除去することはできなかった。

【0025】繰り返しめっきによるめっき液中のしゅう酸イオン濃度、及びめっき膜品質の変化を図1の表に示した。繰り返し回数が進むにつれ、めっき液中にしゅう酸イオンが蓄積し、めっき膜の伸び率が低下していることが分かる。また、めっき液の安定性も劣化し、5回目のめっき途中でめっき液は自己分解を起こし、め

っき不能となった。

【0026】以上のように、本発明によると、めっき液中へのイオンの蓄積が防止でき、その結果長期間に渡り良好なめっき膜が得られることが分かった。なお、前記実施例の組成及び条件のめっきでは、表に示したように、還元剤の酸化体イオン蓄積濃度が約0.3mol/l以下のとき異常析出の発生も無く良好なめっき膜物性が得られているが、良好なめっきを行うことができる還元剤の酸化体イオンの蓄積濃度はめっき条件や被めっき基板により変化する。従ってこの値は蓄積イオンの濃度限界の絶対値を表すものではない。

【0027】〔実施例3〕実施例1に示した無電解銅めっき液を用いて、冷却槽を装備しためっき装置で得られためっき膜の機械的物性及びめっき液中のしゅう酸イオン濃度の変化について実施例1と同様な検討を行った。

7

本実施例で使用しためっき装置の概略を図2に示す。無電解めっき槽1中のめっき液はポンプ2により連続的に冷却槽3に汲みだされる。冷却槽3は、例えば冷却管を用いる水冷式のもので、めっき液は約25℃に冷却される。冷却されて沈殿物を生じた冷却槽3中のめっき液は、ポンプ4によってろ過装置5に移送され、ろ過装置5のフィルターで沈殿物を除去された後、再びめっき槽1に戻される。

【0028】このように連続的にしゅう酸ナトリウム沈殿物の除去を行いながらめっきしたところ、実施例1と同様、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を抑制でき、良好なめっき膜物性が長期間にわたり得られた。

【0029】〔実施例4〕実施例1に示した無電解銅めっき液を用いて、濃縮槽を装備しためっき装置で得られためっき膜の機械的物性及びめっき液中のしゅう酸イオン濃度の変化について実施例1と同様な検討を行った。

【0030】本実施例で使用しためっき装置は、図2に示す装置において冷却槽3を濃縮槽に替えたものに相当する。無電解めっき槽1中のめっき液はポンプ2により連続的に濃縮槽(3)に汲みだされて加熱蒸発によって濃縮される。濃縮されて沈殿物を生じた濃縮槽(3)中のめっき液は、ポンプ4によってろ過装置5に移送され、ろ過装置5のフィルターで沈殿物を除去された後、再びめっき槽1に戻される。尚、濃縮槽でめっき液は約3倍以上に濃縮される。このように連続的にしゅう酸ナトリウム沈殿物の除去を行いながらめっきしたところ、実施例1と同様、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を抑制でき、良好なめっき膜物性が長期間にわたり得られた。

【0031】〔実施例5〕実施例1に示した無電解銅めっき液で、pH調整剤として水酸化ナトリウムの代わりに水酸化リチウムを用いて実施例1と同様な検討を行った。この場合、しゅう酸リチウムの溶解度は水100g中に5.87g(25℃)と比較的小さいため、実施例1と同様、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を抑制でき、良好な品質を有するめっき膜が長期間にわたり得られた。

【0032】〔実施例6〕ほう水素化ナトリウムを還元剤として、ニッケルの無電解めっきを試みた。pH調整剤としては水酸化リチウムを用いた。めっき液組成及びめっき条件を以下に示す。

〔めっき液組成〕

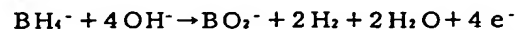
・塩化ニッケル	0.13モル/l
・エチレンジアミン	0.25モル/l
・水酸化リチウム	1.0モル/l
・ほう水素化ナトリウム	0.015モル/l

8

〔めっき条件〕

・pH	14
・液温	90℃

【0033】ほう水素化ナトリウムは、めっき液中において以下に示す反応により、メタほう酸イオンを生じる。



pH調整剤として水酸化リチウムを用いた場合、メタほう酸リチウムの溶解度は水100g中に3.34g(25℃)と比較的小さいため容易に沈殿として除去できる。本実施例によると、得られたニッケルめっき膜の品質及びめっき液の安定性とも長期間にわたり良好であり、めっき液の脱イオン化による長寿命化が達成できた。

【0034】〔実施例7〕次に、ほう水素化ナトリウムを還元剤として、コバルトの無電解めっきを試みた。pH調整剤としては、水酸化リチウムを用いた。めっき液組成及びめっき条件を以下に示す。

〔めっき液組成〕

・硫酸コバルト	0.05モル/l
・エチレンジアミン	0.4モル/l
・ロッセル塩	0.06モル/l
・水酸化リチウム	0.8モル/l
・ほう水素化ナトリウム	0.015モル/l

〔めっき条件〕

・pH	13.0
・液温	70℃

【0035】めっき液中に生じるメタほう酸リチウムの溶解度は、前述のように水100g中に3.34g(25℃)と比較的小さいため容易に沈殿として除去できる。本実施例においても実施例6同様、得られたコバルトめっき膜の品質及びめっき液の安定性とも長期間にわたり良好であり、めっき液の脱イオン化による長寿命化が達成できた。

【0036】

〔発明の効果〕本発明によると、無電解めっき反応の進行に伴い生成する副生成物イオンの蓄積を防ぐことができ、無電解めっき液の長寿命化を図ることができる。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕繰り返しめっきによるめっき液中の金属イオン還元剤の酸化体イオン濃度、及びめっき膜品質の変化を示す図。

〔図2〕本実施例で使用しためっき装置の概略図。

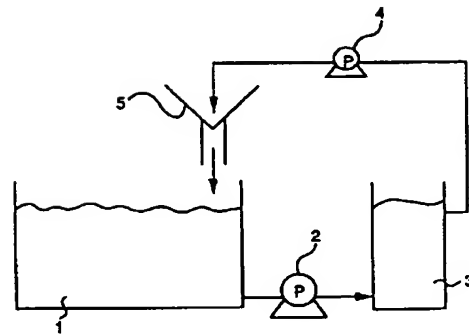
〔符号の説明〕

1…無電解めっき槽、2、4…ポンプ、3…冷却槽(濃縮槽)、5…ろ過装置

【図1】

項 目	繰り返しめっき回数						
	1	2	3	4	5	6	7
実施例 1	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.11	0.21	0.25	0.24	0.25	0.25
	めっき膜のび率(%)	8.0	7.6	7.2	7.0	6.8	6.1
	異常析出	無し	無し	無し	無し	無し	無し
実施例 2	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.12	0.21	0.24	0.25	0.26	0.25
	めっき膜のび率(%)	7.9	7.7	7.9	7.5	7.6	7.4
	異常析出	無し	無し	無し	無し	無し	無し
比較例 1	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.12	0.24	0.38	0.67	0.98	—
	めっき膜のび率(%)	8.5	7.7	5.0	1.0	— (測定不可)	—
	異常析出	無し	無し	有り	有り	分解	—
比較例 2	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.11	0.23	0.33	0.65	0.98	—
	めっき膜のび率(%)	8.2	7.5	5.3	1.1	— (測定不可)	—
	異常析出	無し	無し	有り	有り	分解	—

【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268638

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

C23C 18/31
C23C 18/40
// H05K 3/18

(21)Application number : 06-057389

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 28.03.1994

(72)Inventor : ITABASHI TAKESHI
AKABOSHI HARUO
TAKAHASHI AKIO

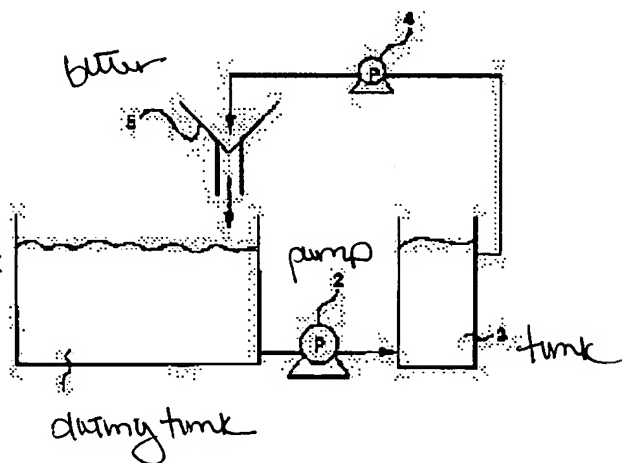
(54) ELECTROLESS PLATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep the salt concn. of an electroless plating soln. at a certain value or below by selecting a metallic ion reducing agent and a pH adjusting agent so that a slightly soluble salt is formed in the plating soln. and removing a precipitate of the slightly soluble salt formed in the plating soln.

CONSTITUTION: A metallic ion reducing agent and a pH adjusting agent are selected so that a slightly soluble salt is formed in an electroless plating soln. by an ion of the oxidized body of the reducing agent and a cationic component forming the pH adjusting agent. The plating soln. in an electroless plating tank 1 is poured by a pump 2 into a cooling tank or a concentration tank 3, a precipitate formed in the tank 3 is removed with a filter 5

and the plating soln. is circulated to the plating tank 1. The accumulation of by-product ions formed in accordance with the progress of an electroless plating reaction can be prevented and the service life of the electroless plating soln. can be prolonged.



LEGAL STATUS

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention prevents accumulation into the plating liquid of the by-product ion generated especially with advance of an electroless-plating reaction about the electroless-plating method, and relates to the electroless-plating method of galvanizing by maintaining the salt concentration in electroless-plating liquid below at constant value.

[0002]

[Description of the Prior Art] Electroless-plating liquid usually contains the complexing agent of a metal ion and a metal ion, the reducing agent of a metal ion, and pH regulator. In order to perform electroless plating continuously, it is necessary to supply the reducing agent of a metal ion and a metal ion consumed with advance of a plating reaction, and pH regulator. In plating liquid, the opposite anion of a metal ion, the oxidant ion of a metal ion reducing agent, and the cation of pH regulator are accumulated with this supply. Accumulation of these ion produces the problem that the physical properties (especially pace of expansion of a plating film) of a plating film fall. Moreover, the stability of electroless-plating liquid also falls and it becomes an unusual deposit and the cause of an autolysis.

[0003] In order to avoid such a problem conventionally, plating liquid was updated by short duration of service, or new plating liquid was continuously added to the plating liquid which deteriorated, and the method of maintaining the salt concentration in plating liquid below at constant value has been taken. By such method, expensive electroless-plating liquid is needed in large quantities, and a huge amount of efforts and costs are spent on processing of waste fluid. Moreover, abandonment of the plating liquid containing the complexing agent of a lot of metal ions and metal ions from a viewpoint of earth environment protection, the reducing agent of a metal ion, etc. is not desirable.

[0004] On the other hand, the method of removing accumulation ion continuously by the electrodialysis process is indicated by JP,56-136967,A. However, in an electrodialysis process, the complicated operation for doubling with the optimum pH of dialysis is needed. Moreover, since [that it is very expensive and] the ion-selective film which makes only a plating interfering ion penetrate has the weak mechanical strength, it is very difficult maintenance control. Therefore, there is a problem that the cost concerning the whole equipment is huge.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If electroless plating is performed continuously, the by-product ion of electroless plating will be accumulated. This accumulation blocks the electroless-plating reaction which forms a normal plating film, and brings about the debasement of a plating film. This is simultaneously accompanied not only by the fall of the mechanical physical properties of a plating film but by the unusual deposit phenomenon in which a metal deposits in the unnecessary section. However, the place by present, the method of preventing accumulation of these plating interfering ion or the accumulated plating interfering ion is removed, and the effective method of reproducing plating liquid is not learned.

[0006] As oxidant ion concentration of the metal ion reducing agent accumulated in plating liquid, it is

0.4 mols/l. or less desirable still more preferably [mols / 0.7 //l. / or less]. The purpose of this invention is to offer the method of removing plating interfering ions, such as oxidant ion of the metal ion reducing agent accumulated in electroless-plating liquid, and a cation of pH regulator, maintaining the salt concentration in electroless-plating liquid below at constant value, and galvanizing it by simple operation.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The plating interfering ions accumulated in electroless-plating liquid when an electroless-plating reaction is performed continuously, as described above are the opposite anion of a metal ion, the oxidant ion of a metal ion reducing agent, and a cation of pH regulator. The opposite anion of a metal ion can be prevented by using the metallic oxide or hydroxide of fusibility for supply of a metal ion. Therefore, it is an especially important technical problem to prevent accumulation of the oxidant ion of a metal ion reducing agent and the cation of pH regulator.

[0008] In this invention, the aforementioned purpose is attained by selecting the combination of the oxidant ion of a metal ion reducing agent, and the cation of pH regulator, settling these ion as a salt, and removing the precipitation. That is, in this invention, the aforementioned combination is selected so that the salt formed by the oxidant ion of a metal ion reducing agent and the cation of pH regulator may turn into a poorly soluble salt with the small solubility to the inside of solution.

[0009] In the density range to which the quality of a plating film is reduced by accumulation of the oxidant ion of the aforementioned metal ion reducing agent, removal of the aforementioned poorly soluble salt is saturated with temperature lower than plating temperature or plating temperature, produces precipitation, and can be performed by removing the settlings. You may perform generation of precipitation by condensing plating liquid. Moreover, after the oxidant ion of the metal ion reducing agent of the specified quantity accumulates removal of the aforementioned poorly soluble salt in electroless-plating liquid, it may stop and may perform plating processing, and in parallel to plating processing, you may perform it by circulating plating liquid.

[0010]

[Function] The case of non-electrolytic-copper plating is briefly described as an example. When a glyoxylic acid is used as a reducing agent of a copper ion, in plating liquid, a glyoxylic acid exists in the form of griot KISARETOI-on, and produces the oxalic acid ion which is oxidant ion by the reaction of a lower formula.

$2\text{CHOCOO} + 4\text{OH} \rightarrow 2(\text{COO})_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ [0011] If a sodium hydroxide is used as a pH regulator, 3.48g/100g and since it is very small, the solubility of oxalic acid sodium will become possible [removing as precipitation easily] at 5.05g/100g and 25 degrees C by 70 degrees C. The ion concentration in plating liquid can be maintained at a low value by this, and the life of plating liquid can be extended sharply.

[0012] That is, accumulation of the oxalic acid ion to the inside of plating liquid can be prevented as a combination by choosing sodium as a cation of a glyoxylic acid and pH regulator as a copper-ion reducing agent. As a combination with oxalic acid ion, pH regulator which has lithiums, such as a lithium hydroxide, as a cation is also effective. Of course, the combination of a metal ion reducing agent and pH regulator is not restricted above.

[0013]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. The example of comparison explains the conventional electroless-plating method.

[Example 1] Non-electrolytic-copper plating was performed using a sodium hydroxide as a pH regulator using a glyoxylic acid as a copper-ion reducing agent. Composition and the plating conditions of plating liquid are shown below.

[0014]

[Plating liquid composition]

- Copper-sulfate 5 hydrate 0.04 mols/l. - disodium ethylenediaminetetraacetate 0.1 mols/l. - glyoxylic acid 0.03 mols/l. - sodium hydroxide 0.1 mols/l. - 2 and 2'-bipyridyl 0.0002 mols/l. - polyethylene glycol (average molecular weight 600) 0.03 mols/l. [Plating conditions]

- pH 12.5 - solution temperature With the 70-degree-C above-mentioned radio solution copper-plating liquid, pattern formation by non-electrolytic-copper plating was performed on the examination substrate, and the stability and plating film quality of plating liquid were evaluated from the existence of an unusual deposit of copper. The method of creating an examination substrate is shown below.

[0015] After applying to both sides of the polyimide resin laminate containing a glass fabric with a [examination substrate creating method] thickness of 0.6mm the adhesives which make a principal component acrylonitrile-butadiene rubber denaturation phenol resin, at 160 degrees C, it heated for 10 minutes, and hardened, and the laminate with a thickness of about 30 micrometers with an adhesives layer was obtained. Subsequently, after making a hole in a required part with a drill, it flooded with the roughening liquid containing a chromic anhydride and a hydrochloric acid, and the adhesives front face was roughened.

[0016] Next, after rinsing by flooding with the palladium colloidal-catalyst solution [the acid solution containing sensitizer HSby Hitachi Chemical Co., Ltd.101B] of 1 fluidity for 10 minutes as a catalyst of non-electrolytic-copper plating, dilute hydrochloric acid was processed for 5 minutes with the promotion processing liquid made into a principal component, and it dried for 20 minutes at 120 degrees C after rinsing. Thus, dry cleaning film photoresist SR-3000 [with a thickness of 35 micrometers] (Hitachi Chemical) was laminated to both sides of the prepared substrate, exposure and development were performed using the mask of the test pattern which has wiring with a width of face of 60 micrometers, and it covered with the resist except the pattern section on the front face of a substrate.

[0017] The stainless steel board was immersed into plating liquid, and, simultaneously with the examination substrate created as mentioned above, non-electrolytic-copper plating was performed by 70 degrees C of solution temperature, and load 1dm²/l. What was rinsed was used, after the stainless steel board was beforehand immersed for 2 minutes into 17% hydrochloric-acid solution and being immersed in the above-mentioned palladium colloidal solution for 10 minutes subsequently. During plating, air was always blown and plating liquid was agitated. During plating, it supplied at any time so that copper-ion concentration, glyoxylic-acid (copper-ion reducing agent) concentration, and pH might become fixed. The supply liquid used for supply is shown below.

[0018] (1) Copper-ion supply liquid CuSO₄and5H₂O 200g water It is the 40% glyoxylic-acid solution (3) pH regulator NaOH of complement (2) glyoxylic-acid (copper-ion reducing agent) supply liquid for being referred to as 1l. 200g water It is a complement [0019] for being referred to as 1l. It considered galvanizing in thickness of 30 micrometers at a stainless steel board top and the pattern section of an examination substrate as one plating. Whenever each time was completed, from the stainless steel board, it exfoliated, the plating coat was cut in the 1.25cmx10cm size, and the mechanical strength of a plating coat was measured with the usual hauling testing machine. Moreover, after the plating end of each time, after plating liquid once returned to the room temperature (25 degrees C) and filtered precipitation of oxalic acid sodium, it performed next plating. The fixed quantity of the oxalic acid ion concentration in plating liquid after filtering was carried out by the chromatograph.

[0020] A measurement result is shown in the table of drawing 1 . The oxalic acid ion concentration in plating liquid is as a result of [after performing filtration after the plating end of each time] measurement. After performing seven plating, oxalic acid ion concentration was 0.25 mol/l, the pace of expansion of a plating film showed 6.1%, and the unusual deposit was not accepted at all. Thus, it is clear that accumulation of the oxalic acid ion to the inside of plating liquid has suppressed completely by the method of this invention.

[0021] [Example 2] Except [all] having supplied the copper ion for keeping constant the copper-ion concentration in plating liquid with copper-oxide powder, non-electrolytic-copper plating was performed on the same conditions as an example 1. The result is shown in the table of drawing 1 . Accumulation of the opposite anion of a copper ion could also be prevented by using a copper oxide, and high quality was able to be maintained over the quality nearby long period of time of a plating film. Moreover, when copper hydroxide was used for supply of a copper ion, the good result was obtained similarly.

[0022] [Example 1 of comparison] Conventional plating liquid using a sodium hydroxide as a pH

regulator performed non-electrolytic-copper plating, using formaldehyde as a copper-ion reducing agent. pH of plating liquid could be set to 12.5 and solution temperature could set it 70 degrees C. In this case, the oxidant ion of the formaldehyde of a reducing agent is formic acid ion, and the solubility of formic acid sodium is very as large as 99.6g (25 degrees C) in 100g of water. Therefore, after cooling of plating liquid, it did not generate and precipitation of formic acid sodium was not able to remove formic acid ion.

[0023] Change of the arista acid ion concentration in plating liquid by repeat plating and plating film quality was shown in the table of drawing 1. It turns out that formic acid ion concentration increases and the pace of expansion of a plating film is falling in plating liquid as the number of times of repeat plating progresses. Moreover, the stability of plating liquid also deteriorated, plating liquid caused the autolysis in the middle of the 5th plating, and galvanizing became impossible.

[0024] [Example 2 of comparison] With the non-electrolytic-copper plating liquid shown in the example 1, the potassium hydroxide was used instead of the sodium hydroxide as a pH regulator, and non-electrolytic-copper plating was performed. pH of plating liquid could be set to 12.5 and solution temperature could set it 70 degrees C. In this case, since the solubility of an oxalic acid potassium was as large as 35.9g (25 degrees C) in 100g of water, after cooling of plating liquid, it did not generate and precipitation of an oxalic acid potassium was not able to remove oxalic acid ion.

[0025] The oxalic acid ion concentration in the plating liquid by repeat plating and change of plating film quality were shown in the table of drawing 1. It turns out that oxalic acid ion is accumulated and the pace of expansion of a plating film is falling into plating liquid as the number of times of a repeat progresses. Moreover, the stability of plating liquid also deteriorated, plating liquid caused the autolysis in the middle of the 5th plating, and galvanizing became impossible.

[0026] As mentioned above, according to this invention, it turns out that accumulation of the ion to the inside of plating liquid can be prevented, and a plating film with a good passage is obtained as a result at a long period of time. In addition, although there is also no generating of an unusual deposit and good plating film physical properties are acquired in composition of the aforementioned example, and the plating of conditions when the oxidant ion accumulation concentration of a reducing agent is about 0.3 mols/l. or less as shown in the table, the accumulation concentration of the oxidant ion of the reducing agent which can perform good plating changes with plating conditions or galvanized substrates.

Therefore, this value does not express the absolute value of the concentration limitation of accumulation ion.

[0027] [Example 3] The examination same about change of the mechanical physical properties of the plating film obtained with the plating equipment which equipped the cooling pool, and the oxalic acid ion concentration in plating liquid as an example 1 was performed using the non-electrolytic-copper plating liquid shown in the example 1. The outline of the plating equipment used by this example is shown in drawing 2. The plating liquid in the electroless-plating tub 1 is continuously pumped out by the cooling pool 3 with a pump 2. A cooling pool 3 is the thing of the water cooling type which uses a cooling pipe, and plating liquid is cooled by about 25 degrees C. After transporting the plating liquid in the cooling pool 3 which was cooled and produced settlings to a filter 5 and removing precipitate with the filter of a filter 5 with a pump 4, it is again returned to the plating tub 1.

[0028] Thus, when galvanized removing oxalic acid sodium precipitate continuously, like the example 1, accumulation of the oxalic acid ion to the inside of plating liquid can be suppressed, and good plating film physical properties could continue for the long period of time.

[0029] [Example 4] The examination same about change of the mechanical physical properties of the plating film obtained with the plating equipment which equipped the thickener tank, and the oxalic acid ion concentration in plating liquid as an example 1 was performed using the non-electrolytic-copper plating liquid shown in the example 1.

[0030] The plating equipment used by this example is equivalent to what changed the cooling pool 3 to the thickener tank in the equipment shown in drawing 2. The plating liquid in the electroless-plating tub 1 is continuously pumped out by the thickener tank (3) with a pump 2, and is condensed by heating evaporation. After transporting the plating liquid in the thickener tank (3) which was condensed and

produced settlings to a filter 5 and removing precipitate with the filter of a filter 5 with a pump 4, it is again returned to the plating tub 1. In addition, plating liquid is condensed by about 3 or more times by the thickener tank. Thus, when galvanized removing oxalic acid sodium precipitate continuously, like the example 1, accumulation of the oxalic acid ion to the inside of plating liquid can be suppressed, and good plating film physical properties could continue for the long period of time.

[0031] [Example 5] With the non-electrolytic-copper plating liquid shown in the example 1, the lithium hydroxide was used instead of the sodium hydroxide as a pH regulator, and the same examination as an example 1 was performed. In this case, into 100g of water, with 5.87g (25 degrees C), since the solubility of an oxalic acid lithium is comparatively small, it can suppress accumulation of the oxalic acid ion to the inside of plating liquid like an example 1, and the plating film which has good quality could go over it at the long period of time.

[0032] [Example 6] Electroless plating of nickel was tried by using a way sodium hydride as a reducing agent. The lithium hydroxide was used as a pH regulator. Plating liquid composition and plating conditions are shown below.

[Plating liquid composition]

- Nickel chloride 0.13 mol/l. and ethylenediamine 0.25 mol/l. and lithium hydroxide 1.0 mol/l. and way sodium hydride 0.015 mols [plating conditions]/l.

- pH 14 and solution temperature 90 degrees C [0033] A way sodium hydride produces meta-way acid ion by the reaction shown below in plating liquid.

When a lithium hydroxide is used as a $\text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ pH regulator, since it is comparatively small, the solubility of a meta-way acid lithium can be easily removed as precipitation with 3.34g (25 degrees C) in 100g of water. According to this example, the rear spring supporter of the quality of the obtained nickel-plating film and the stability of plating liquid is good to a long period of time, and they have attained the reinforcement by deionization of plating liquid at it.

[0034] [Example 7] Next, electroless plating of cobalt was tried by using a way sodium hydride as a reducing agent. The lithium hydroxide was used as a pH regulator. Plating liquid composition and plating conditions are shown below.

[Plating liquid composition]

- Cobalt sulfate 0.05 mol/l. and ethylenediamine 0.4 mol/l. and ROSSERU salt 0.06 mol/l. and lithium hydroxide 0.8 mol/l. and way sodium hydride 0.015 mols [plating conditions]/l.

- pH 13.0 and solution temperature 70 degrees C [0035] As mentioned above, in 100g of water, since it is comparatively small, the solubility of the meta-way acid lithium produced in plating liquid is easily removable with 3.34g (25 degrees C), as precipitation. Also in this example, like the example 6, the rear spring supporter of the quality of the obtained cobalt plating film and the stability of plating liquid is good to a long period of time, and they have attained the reinforcement by deionization of plating liquid at it.

[0036]

[Effect of the Invention] According to this invention, accumulation of the by-product ion generated with advance of an electroless-plating reaction can be prevented, and reinforcement of electroless-plating liquid can be attained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the electroless-plating method using the plating liquid containing the reducing agent and pH regulator of a metal ion and this metal ion The reducing agent and the aforementioned pH regulator of the aforementioned metal ion are chosen so that the oxidant ion of the reducing agent of the aforementioned metal ion and the cation component which constitutes the aforementioned pH regulator may produce a poorly soluble salt into plating liquid. The electroless-plating method characterized by maintaining the salt concentration in electroless-plating liquid below at constant value, and galvanizing it by removing precipitation of the aforementioned poorly soluble salt generated in plating liquid with advance of a plating reaction.

[Claim 2] The electroless-plating method according to claim 1 characterized by cooling or condensing some plating liquid [at least], and producing precipitation of the aforementioned poorly soluble salt.

[Claim 3] The electroless-plating method according to claim 1 or 2 characterized by settling the oxidant ion of the metal ion reducing agent accumulated with advance of a plating reaction as sodium salt or lithium salt, using sodium or a lithium as a cation component which constitutes the aforementioned pH regulator, using griot KISARETOI-on as a reducing agent of the aforementioned metal ion.

[Claim 4] In the electroless-plating method using the plating liquid containing the reducing agent and pH regulator of a metal ion and this metal ion The reducing agent and the aforementioned pH regulator of the aforementioned metal ion are chosen so that the oxidant ion of the reducing agent of the aforementioned metal ion and the cation component which constitutes the aforementioned pH regulator may produce a poorly soluble salt into plating liquid. By suspending plating processing, after the oxidant ion of the metal ion reducing agent of the specified quantity is accumulated in plating liquid, and cooling or condensing plating liquid The electroless-plating method characterized by galvanizing by performing electroless plating again by maintaining the salt concentration in plating liquid below at constant value after settling the oxidant ion of the aforementioned metal ion reducing agent as a salt with the cation which constitutes pH regulator and removing this precipitation.

[Claim 5] In the electroless-plating method using the plating liquid containing the reducing agent and pH regulator of a metal ion and this metal ion The reducing agent and the aforementioned pH regulator of the aforementioned metal ion are chosen so that the oxidant ion of the reducing agent of the aforementioned metal ion and the cation component which constitutes the aforementioned pH regulator may produce a poorly soluble salt into plating liquid. The electroless-plating method characterized by producing insoluble precipitation in plating liquid by cooling or condensing plating liquid in this circulation path, and galvanizing by circulating plating liquid and maintaining the salt concentration in plating liquid below at constant value by removing this precipitation continuously.

[Claim 6] In the non-electrolytic-copper plating method of using the plating liquid containing a copper ion, pH regulator, and a copper-ion reducing agent The copper ion which decreases with advance of a plating reaction is supplied by either [at least] the copper oxide or copper hydroxide. By settling the oxidant ion of the copper-ion reducing agent accumulated with advance of a plating reaction as a poorly soluble salt with the cation which constitutes pH regulator, and removing this precipitation The non-

electrolytic-copper plating method characterized by preventing accumulation of the by-product ion to the inside of plating liquid, maintaining the salt concentration in plating liquid below at constant value, and performing copper plating.

[Translation done.]